

Д.Н. ДЕЙНЕКА, канд. техн. наук,

Г.И. ГРИНЬ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

А.В. ПРИСЯЖНЫЙ,

А.В. ШАПКА, докт. техн. наук, УкрГАЗД

Л.В. МУХИНА, канд. техн. наук,

А.А. ЛАВРЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ МЕДИ

Проведено аналіз існуючих даних та методик визначення стандартних термодинамічних величин для метал-органічних сполук. Запропоновано методику визначення теплоємності, ентропії та ентальпії для органічних солей міді, які знаходяться в рідкому та твердому стані. Зроблено висновок про можливість використання запропонованої методики для визначення стандартних термодинамічних величин янтарату, адипінату та глутарату міді.

The analysis of existent data and techniques for determination of standard thermodynamic constants of metal-organic compounds is carried out. The technique for determination of heat capacity, entropy and enthalpy for organic salts of cuprum, which are in solid and liquid state, is proposed. The possibility of its using for determination of standard thermodynamic constants of dicarboxylic salts of cuprum is concluded.

Постановка задачи. Одним из крупнотоннажных синтетических производств низших дикарбоновых кислот является производство адипиновой кислоты, которое включает введение в процесс катализаторов на основе меди и ванадия. Это ведет за собой загрязнение продукта и влечет появление отходов производства (смеси НДК), содержащих соединения этих металлов.

Основным отходом производства адипиновой кислоты является сухая смесь НДК, которая включает в себя смесь адипиновой, глутаровой и янтарной дикарбоновых кислот с примесью остатка катализаторов, вводимых в процесс производства.

Смесь НДК является достаточно ценным продуктом, но содержание ионов тяжелых металлов (меди и ванадия) делает продукт токсичным. Кроме того, наличие ванадиевого катализатора оказывает влияние на реакцию полимеризации, которая является основной реакцией, реагентом которой выступает смесь НДК. Соединения ванадия способствуют ослаблению стойко-

сти продукта к воздействиям окружающей среды. Указанные недостатки резко снижают потребительскую стоимость, как смеси НДК, так и конечного продукта. В связи с этим возник вопрос о выделении токсичных ионов из смеси НДК и их повторного использования.

В настоящее время является актуальным вопрос извлечения и возврат в технологический цикл медно-ванадиевого катализатора, который выводится в производстве адипиновой кислоты вместе со смесью НДК. Ненадежность и сложность предлагаемых методов, затраты, связанные с извлечением и возвратом меди и ванадия, пока что превышают эффект от повторного использования данного катализатора.

Для разработки технологии извлечения отходов производства адипиновой кислоты необходимо было сначала провести химический анализ этих отходов, определить в виде каких соединений присутствуют медь и ванадий, а также установить механизм их образования и провести термодинамический анализ возможных реакций с их участием.

Для термодинамического анализа реакций образования янтарата, глутарата и адипината меди, необходимо было сформировать базу их стандартных термодинамических характеристик. Объектами поиска являлись показатели энтальпии ΔH_{298}^0 , энтропии S_{298}^0 и теплоемкости C_p^{298} (или уравнение зависимости теплоемкости от температуры) веществ в стандартных условиях (при температуре 298 К). Проведенный литературный анализ [1 – 6] позволил установить отсутствие каких-либо данных по соединениям меди с органическими кислотами.

В работах разных авторов [7 – 10] предлагается использовать различные методы расчета стандартных термодинамических свойств веществ по известным их физико-химическим свойствам. Однако, принимая во внимание, малоизученность янтарата, глутарата и адипината меди, не представлялось возможным нахождение по литературным данным [1, 2, 11] каких-либо физико-химических свойств этих соединений. Поэтому необходимо было разработать новую методику, которая позволила бы с достаточной степенью точности определять термодинамические параметры этих веществ.

Предлагаемая методика определения. Для нахождения теплоемкости при стандартных условиях воспользуемся правилом аддитивности в соответствии с замечанием Киреева [10]. В соединениях меди с карбоновыми кислотами, а именно в глутаратах, янтаратах и адипинатах, присоединение атома меди происходит за счет замещения атома водорода в гидроксильной группе

–ОН. Поэтому для определения теплоемкости вышеуказанных соединений достаточно определить долю теплоемкости приходящуюся на атом меди в его кислородном соединении (CuO). Из литературы [1] известно, что теплоемкость оксида меди в твердом состоянии составляет 44,78 Дж/(моль·град), тогда теплоемкость Cu^{2+} будет соответственно равна:

$$\tilde{N}_D^0(\text{Cu}^{2+}) = \tilde{N}_D^0(\text{CuO}) - \tilde{N}_D^0(\text{O}) = 44,78 - 16,74 = 28,04 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}.$$

где $\tilde{N}_D^0(\text{O})$ атомная теплоемкость кислорода (табл. 1) [1].

Таблица 1

Значение атомных теплоемкостей по элементам, Дж/(моль·град)

C_p^0	Элементы										
	C	H	N	B	Be	O	Si	F	S	P	остальные элементы
для твердых веществ	7,53	9,62	11,3	11,72	15,9	16,74	20,08	20,92	22,59	23,01	25,94 – 26,78
для жидких веществ	11,72	17,99	-	19,66	-	25,10	24,27	29,29	30,96	29,29	33,47

Соответственно, теплоемкость янтарата меди будет равна:

$$\begin{aligned} \tilde{N}_D^0(\text{Cu}((\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2)) &= 2 \cdot \tilde{N}_D^0(\text{C}_2\text{O}_4) + \tilde{N}_D^0(\text{Cu}^{2+}) = \\ &= 2 \cdot 152,92 + 28,04 = 333,88 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}. \end{aligned}$$

Откуда:

$$\begin{aligned} \tilde{N}_D^0(\text{C}_2\text{O}_4) &= \tilde{N}_D^0(\text{C}_2\text{O}_4) - \tilde{N}_D^0(\text{O}) = \\ &= 162,54 - 9,62 = 152,92 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{град}}; \end{aligned}$$

где $\tilde{N}_D^0(\text{O})$ - атомная теплоемкость водорода (табл. 1).

Аналогично рассчитываем теплоемкости для остальных солей меди (табл. 2), находящихся в твердом и в жидком состоянии, используя атомные теплоемкости водорода и кислорода для жидких веществ (табл. 1) и значение теплоемкости для жидкого оксида меди (92 Дж/(моль·град [12])).

Таблица 2

Рассчитанные значение теплоемкости для органических солей меди,
Дж/(моль·град)

	для твердых веществ			для жидких веществ		
Соль	янтарат	глутарат	адипинат	янтарат	глутарат	адипинат
Значение теплоемкости	333,88	387,42	440,96	463,62	518,22	572,82

Расчет энтропии для органических солей меди находящихся в твердом и жидком состоянии рассчитываем по уравнениям (1) и (2), соответственно (табл. 3):

$$S_{298}^0 = 1,1 \cdot \tilde{N}_D^0 \cdot \frac{\tilde{A}_{\text{э}}}{i \cdot \tilde{e} \cdot \tilde{a} \cdot \tilde{a}}. \quad (1)$$

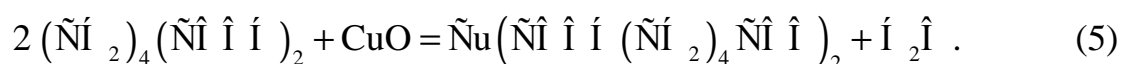
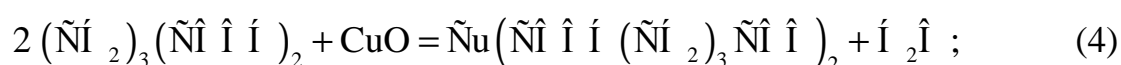
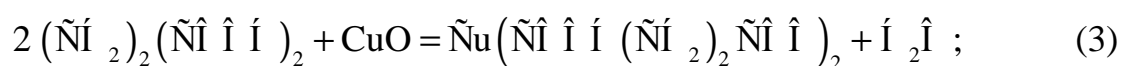
$$S_{298}^0 = 1,4 \cdot \tilde{N}_D^0 \cdot \frac{\tilde{A}_{\text{э}}}{i \cdot \tilde{e} \cdot \tilde{a} \cdot \tilde{a}}. \quad (2)$$

Таблица 3

Рассчитанные значение энтропии для органических солей меди, Дж/(моль·град)

	для твердых веществ			для жидких веществ		
Соль	янтарат	глутарат	адипинат	янтарат	глутарат	адипинат
Значение энтропии	367,27	426,16	485,06	649,07	725,51	801,95

Для расчета энтальпии составим реакции образования янтарата, глутарата и адипината меди, соответственно:



Энтальпию органических солей меди при температуре 298 К будем определять как разницу суммы энтальпий исходных веществ и энтальпии воды (принимая, что тепловой эффект реакции при 298 К равен 0). При определении энтальпии для твердых солей используем значение энтальпии остальных соединений в этом же агрегатном состоянии и, наоборот, при определении энтальпии для жидких солей используем значение энтальпии других соединений в жидком состоянии (табл. 4).

Таблица 4

Рассчитанные значение энтальпии органических солей меди, кДж/(моль·град)

Соединение	Янтарная кислота	Янтарат меди	Глутаровая кислота	Глутарат меди	Адипиновая кислота	Адипинат меди
для твердых веществ	-940,35 [4]	- 1754,15	- 1001,84	- 1877,48	- 1063,32	- 2000,44
для жидких веществ	- 919,82	- 1751,85	- 991,19	- 1857,52	- 1046,62	- 1969,02

Выводы. Таким образом, в ходе работы был проведен анализ существующих методик определения энтальпии, энтропии и теплоемкости для органических солей меди. Установлено отсутствие в литературе методик по определению стандартных термодинамических величин и, соответственно, значений самих этих величин для адипината, глутарата и янтарата меди. Предложена методика и определены термодинамические величины с достаточно высокой степенью точности.

Список литературы: 1. Мищенко К.П. Краткий справочник физико-химических величин. / К. Мищенко, А. Равдель. – Л.: Химия, 1974. – 232 с. 2. Наумов Г.Б. Справочник термодинамических величин / Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, Н.А. Ходаковский. – М.: Атомиздат, 1971. – 541 с. 3. Рябин В.А. Термодинамические свойства веществ / В.А. Рябин. – Л: Химия, 1977. – 392 с. 4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник в 4 т. / под. ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – Т. 1 – 4. 5. Сычев В.В. Сложные термодинамические системы / В.В. Сычев. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 207 с. 6. Сейдж Б.Х. Термодинамика многокомпонентных систем / Б.Х. Сейдж. – М.: Химия, 1969. – 156 с. 7. Венер Р. Термохимические расчеты / Р. Венер. – М.: Издательский, 1950. – 556 с. 8. Морачевский А.Г. Термодинамические расчеты в металлургии / А. Морачевский, И. Сладков. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с. 9. Годнев И.Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным / И.Н. Годнев. – М.: Гостехтеориздат, 1956. – 419 с. 10. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975. – 535 с. 11. Карпетьянц М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карпетьянц. – М.: Химия, 1975. – 342 с. 12. Термодинамические свойства неорганических веществ / под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.